

Int. Cl. 2:

C 11 D 3/16

(51)

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



(11)

## Offenlegungsschrift

28 09 371

(22)

Aktenzeichen:

P 28 09 371.2-41

4 12 400 2

(23)

Anmeldetag:

4. 3. 78

(43)

Offenlegungstag:

14. 9. 78

(80)

Unionspriorität:

(22) (23) (31)

7. 3. 77 V.Stv.Amerika 775080

(54)

Bezeichnung:

Wässrige Reinigungs- und Konditionierzusammensetzung

(71)

Anmelder:

Dow Corning Corp., Midland, Mich. (V.St.A.)

(74)

Vertreter:

Hann, M., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat., Pat.-Anw., 6300 Gießen

(72)

Erfinder:

Johnson, Robert Dale, Midland, Mich. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

2809371

Dr. Michael Hann  
Patentanwalt  
Ludwigstraße 67  
6300 Gießen

(1116) H/Pr

Dow Corning Corporation, Midland, Michigan, USA

Wässrige Reinigungs- und Konditionierzusammensetzung

Priorität: 7. 3. 1977  
USA Ser. Nr. 775 080

Patentansprüche:

1. Wässrige Reinigungs- und Konditionierzusammensetzung, das durch gekennzeichnet, daß sie enthält
  - (a) 0,1 - 10 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, eines flüssigen Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 0,05 - 200 Pa S bei 25°C,
  - (b) 10 - 50 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, eines Schleifmittels,
  - (c) eine kolloidale Kieselsäure,
  - (d) ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel in einer ausreichenden Menge, um die kolloidale Kieselsäure auszuflocken,
  - (e) eine ausreichende Säuremenge, um der Zusammensetzung ein pH von weniger als 4 zu geben, und
  - (f) Wasser, wobei das Gewichtsverhältnis der Gesamtmenge an Wasser zu der Gesamtmenge an kolloidaler Kieselsäure plus nicht-ionischem oberflächenaktivem

809837/0733

ORIGINAL INSPECTED

- 2 -  
2

2809371

Mittel einen Wert von weniger als etwa 15 hat.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1,  
durch gekennzeichnet,  
daß das flüssige Polydimethylsiloxan als Emulsion in  
Wasser vorliegt.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2,  
durch gekennzeichnet,  
daß die kolloidale Kieselsäure aus einer wässrigen  
Suspension ausgeflockt ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3,  
durch gekennzeichnet,  
daß sie zusätzlich ein Verdickungsmittel enthält.

809837/0733

Diese Erfindung betrifft eine wässrige Reinigungs- und Konditionierzusammensetzung. Bei einer Betrachtungsweise richtet sich die Erfindung auf eine verbesserte Siliconzusammensetzung zum Reinigen und Konditionieren von Glas-Keramik. Bei einer anderen Betrachtungsweise betrifft die Erfindung eine saure Reinigungs- und Konditionierzusammensetzung von verbesserter Brauchbarkeit.

Es ist gut bekannt, flüssige Silicone verschiedenen Reinigungszusammensetzungen einzuverleiben, wie z.B. Lösungen zum Waschen von Fensterscheiben, Autopolituren, Metallreinigern und Textilreinigern. In den CA-PS 5 78 717 und 8 43 388 und in der US-PS 36 81 122 sind siliconhaltige Reinigungs- und Konditioniermittel beschrieben, die ein Schleifmittel enthalten. Obwohl diese Zusammensetzungen für die Reinigung und die Konditionierung von Oberflächen von Glas-Keramik geeignet sind, besitzen sie auch einige Nachteile. Man kann beispielsweise mit diesen Zusammensetzungen, die ein lösliches Alkalisilicat enthalten, Glas-Keramik-Oberflächen, die durch die Zubereitung von Speisen verunreinigt worden sind, reinigen, doch entwickeln sich auf diesen Oberflächen nach einer gewissen Zeit auffällige Flecken. Andererseits sind analoge Zusammensetzungen, die keine löslichen Alkalisilicate enthalten, zum Schutz von Glas-Keramik-Oberflächen ohne Fleckenbildung geeignet, doch besitzen sie nicht eine ausreichende Reinigungskraft, um kräftige, alte Flecken zu entfernen.

Es besteht deshalb der Wunsch nach einer Reinigungs- und Konditionierzusammensetzung, die Flecken von verunreinigten Glas-Keramik-Oberflächen entfernt und die außerdem als Konditioniermittel für die gereinigten Glas-Keramik-Oberflächen wirkt, um die Bildung von hartnäckig wiederkehrenden Flecken zu verhindern oder zu verzögern.

Aufgabe der Erfindung ist deshalb eine verbesserte Reinigung- und Konditionierzusammensetzung, insbesondere für Glas-Keramik. Eine derartige Zusammensetzung soll während des Gebrauchs auch eine bessere Beständigkeit gegenüber dem Verlust von Wasser, wie durch Verdampfung oder Absorption, haben.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe durch eine Zusammensetzung gelöst werden kann, die man erhält, wenn man eine saure Mischung von Wasser, ein flüssiges Polydimethylsiloxan, ein Schleifmittel und eine kolloidale Kieselsäure mischt. Die Zusammensetzung kann außerdem als weitere Komponenten übliche Zusatzstoffe, wie Verdickungsmittel, organische Lösungsmittel, Farbstoffe und Desodoranzien, enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb eine wässrige Reinigungs- und Konditionierzusammensetzung gemäß Anspruch 1.

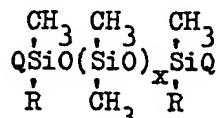
Die Zusammensetzungen nach der Erfindung besitzen eine verbesserte Reinigungswirkung auf harten Oberflächen, wie beispielsweise auf silicatischen Oberflächen, wie Porzellan, Porzellanemail, Glas, Keramik und Glas-Keramik, wie es im Handel als Kochgeschirr erhältlich ist, und auf Metallsubstraten, wie Edelstahl, Aluminium, Kupfer und Stahl, und auf halbharten Oberflächen, wie gehärteten Kunststoffen, beispielsweise Melamin-Formaldehyharzen und anderen Formaldehydharzen. Ohne die Erfindung an eine Theorie binden zu wollen, wird angenommen, daß diese verbesserte Reinigungswirkung das Ergebnis einer Kombination einer verbesserten Schleifwirkung, die auf dem Zusammenwirken der kolloidalen Kieselsäure mit den Schleifmittelteilchen beruht, einer verbesserten chemischen Wirkung, die auf der Wirkung einer Säure, insbesondere einer chelatbildenden Säure, und einer verbesserten Benetzung ist, die auf dem Zusammenwirken der kolloidalen Kieselsäure, des nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels und des Wassers beruht.

Durch die verbesserte Benetzbarekeit besitzen die Zusammensetzungen nach der Erfindung auch eine verbesserte Brauchbarkeit, da die Zusammensetzung dem Verlust von Wasser durch Verdampfung oder Absorption während ihrer Verwendung besser widersteht, wodurch reichlich Wasser für den Gebrauch und den Reinigungszweck zur Verfügung steht. Bei der Verwendung der Zusammensetzungen wird diese auf die zu reinigende Oberfläche aufgetragen und auf dieser unter Verwendung eines Schwamms, eines Tuches, einer Bürste oder einer ähnlichen Einrichtung mit der Hand hin und her bewegt. Die überschüssige Zusammensetzung wird von der gereinigten Oberfläche entfernt. Es wurde festgestellt, daß die Zusammensetzungen nach der Erfindung wegen der Verdampfung oder der Absorption des Wassers durch den Schwamm, das Tuch oder die Bürste nicht trocken und klumpig oder pulvrig werden.

Die Zusammensetzungen nach der Erfindung verleihen den gereinigten harten oder halbharten Oberflächen auch eine bessere Konditionierwirkung. Die Oberflächen, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen behandelt worden sind, besitzen eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Flecken durch fremde Materialien, wie durch Lebensmittel, hartes Wasser und Mischungen davon, im Vergleich zu Oberflächen, die mit löslichen silicathaltigen Zusammensetzungen gereinigt worden sind. Es wird angenommen, obwohl auch in diesem Fall keine Beschränkung der Erfindung durch irgendeine Theorie beabsichtigt wird, daß diese verbesserte Beständigkeit gegenüber der Fleckenbildung auf zwei Faktoren beruht: auf der Anwesenheit des flüssigen Polydimethylsiloxans, das winzige Vertiefungen und Risse in der gereinigten Oberfläche ausfüllt und dadurch die Ablagerung von Flecken und Schmutz verhindert, und auf der Abwesenheit von löslichen Silicaten, die, wenn sie in solchen Zusammensetzungen vorhanden sind, sich normalerweise auf der gereinigten Oberfläche als eine harte, aber poröse Schicht ablagern, auf der sich Schmutz und fleckenbildende Materialien ansammeln.

Diese Erfindung betrifft eine wässrige Reinigungs- und Konditionierzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthält: (a) 0,1 - 10 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, eines flüssigen Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 0,05 - 200 Pa S bei 25°C, (b) 10 - 50 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, eines Schleifmittels, (c) eine kolloidale Kieselsäure, (d) ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel in einer ausreichenden Menge, um die kolloidale Kieselsäure auszuflocken, (e) eine ausreichende Säuremenge, um der Zusammensetzung ein pH von weniger als 4 zu geben, und (f) Wasser, wobei das Gewichtsverhältnis der Gesamtmenge an Wasser zu der Gesamtmenge an kolloidaler Kieselsäure plus nicht-ionischem oberflächenaktivem Mittel einen Wert von weniger als 15 hat.

Die als eine Komponente der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Betracht kommenden flüssigen Polydimethylsiloxane sind gut bekannt und entsprechen der allgemeinen Formel



in der R ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis einschließlich 6 Kohlenstoffatomen ist, wie z.B. Methyl, Äthyl, i-Propyl, Cyclohexyl, Vinyl, Allyl und Phenyl, Q einen einwertigen Rest aus der Gruppe der R-Reste und der Hydroxylgruppen ist und x einen derartigen mittleren Wert hat, daß die Viskosität der Flüssigkeit bei 25°C einen Wert von 0,05 bis 200 Pa S (50 bis 200 000 cp), bevorzugt 1 bis 10 Pa S, hat.

Bei einem bevorzugten flüssigen Polydiorgansiloxan ist jedes R Methyl und jedes Q unabhängig Methyl oder Hydroxyl. Anders ausgedrückt, sind die bevorzugten Polydiorganosiloxane methyl-endblockierte und hydroxyl-endblockierte Polydimethylsiloxane und Mischungen davon. Derartige flüssige Silicone können in Abhängigkeit von ihrer Herstellung auch Mengen bis zu 15 Gew. % an Polydimethylcyclosiloxanen enthalten. Die Anwesenheit oder die Abwesenheit von solchen Mengen an Polydimethylcyclosiloxanen ist nicht nachteilig für die Wirksamkeit der erfindungsgemäß Zusammensetzungen. Außerdem können die Polydimethylsiloxane häufig auch Spurenmengen an Methylsilsesquioxan-Siloxan-Einheiten enthalten, wobei die Anwesenheit oder Abwesenheit dieser Verbindungen in den flüssigen Polydimethylsiloxaneinheiten die Wirksamkeit der Zusammensetzung nach der Erfindung ebenfalls nicht nachteilig beeinflußt.

Das flüssige Polydimethylsiloxan kann in Form einer wässrigen Emulsion oder als eine in einer geeignet verdickten Zusammensetzung suspendierbare Flüssigkeit oder als eine in einer geeigneten Mischung von Wasser und einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. niedrigen Alkoholen, suspensierbare Flüssigkeit vorliegen. Die Zusammensetzungen nach der Erfindung können infolgedessen hinsichtlich des Polydimethylsiloxans eine im wesentlichen homogene Mischung sein oder eine im wesentlichen heterogene Mischung, die durch eine physikalische Einwirkung, wie z.B. durch Schütteln, im wesentlich homogen gemacht werden können.

Zusammensetzungen, bei denen das Polydimethylsiloxan nicht in Emulsionsform vorliegt, können geeignete Verdickungsmittel enthalten, um beim Schütteln erfindungsgemäße Zusammensetzungen zu ergeben, die für eine ausreichende Zeit im wesentlichen homogen verbleiben, um ein Auftragen und eine Verwendung der Zusammensetzungen zu ermöglichen.

Bevorzugt liegt das flüssige Polydimethylsiloxan bei den Zusammensetzungen nach der Erfindung in Emulsionsform vor. Die Emulgierung des flüssigen Polydimethylsiloxans kann durch beliebige geeignete Verfahren erfolgen. Die Herstel-

lung und die Emulgierung von flüssigen Polydimethylsiloxanen der bereits angegebenen Viskosität ist gut bekannt. Alternativ kann man nach der US-PS 32 94 725 eine wässrige Emulsion eines geeigneten Vorläufers wie eines Polydimethylcyclosiloxans oder eines kurzkettigen, niedrig-viskosen Polydimethylsiloxans herstellen und nachher diesen Vorläufer in Emulsion polymerisieren und dadurch ein emulgiertes Polydimethylsiloxan von geeigneter Viskosität erhalten.

Für die Zusammensetzungen nach der Erfindung kann man infolgedessen das flüssige Polydimethylsiloxan zuerst herstellen und dann mit den anderen Komponenten mischen, oder man kann das flüssige Polydimethylsiloxan in Gegenwart von einer oder mehreren anderen Komponenten emulgieren. Um das flüssige Polydimethylsiloxan in der wässrigen Phase gut zu verteilen, verwendet man im allgemeinen eine kleine Menge, z.B. 0,01 bis 1 Gew.%, eines Suspendiermittels oder eines Emulgiermittels. Geeignete Suspendiermittel und Emulgatoren sind gut bekannt. Diese schließen beispielsweise kationische Mittel ein, wie Alkyltrimethylammoniumhalogenide, anionische Mittel, wie Natriumalkylarylsulfonate, und nicht-ionische Mittel, wie Polyäthylenglykolfettsäureester.

Bei der Erfindung wird das flüssige Polydimethylsiloxan in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, verwendet. Im allgemeinen ist die Menge dieser Flüssigkeit umgekehrt proportional der Viskosität der zu verwendenden Flüssigkeit. Es werden deshalb die Flüssigkeiten von höherer Viskosität, wie z.B. von 50 bis 200 Pa S, in niedrigeren Mengen, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 1 %, und die Flüssigkeiten von geringerer Viskosität, wie 0,05 bis 50 Pa S, in höheren Mengen, wie z.B. von 1 bis 10 Gew.%, verwendet. Bevorzugte Bereiche für die Viskosität und die Menge des flüssigen Polydimethylsiloxans liegen bei 1 bis 10 Pa S bei 25°C und 3 bis 6 Gew.%.

2809371

Das bei der Erfindung verwendete Schleifmittel kann ein gut bekanntes fein verteiltes Schmirlgelmittel sein, wie Diatomeenerde, Aluminiumoxid, zerkleinerter Quarz, Polierschiefer und Talkum. Für beste Ergebnisse sollte das Schmirlgelmittel aus feinen Teilchen bestehen, die leicht dispergiert werden können und eine sichere und wirksame Schmirlgwirkung auf der zu reinigenden Oberfläche ergeben.

Die Menge des Schmirlgelmittels liegt bei der Erfindung im Bereich von 10 bis 50 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Zusammensetzungen gemäß der Erfindung, die zur Entfernung von verkrusteten Flecken, z.B. verkohlten Lebensmittelflecken, auf Glas-Keramik-Oberflächen dienen sollen, enthalten bevorzugt 20 bis 30 Gew.% Schmirlgelmittel, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung.

Der Typ der verwendeten kolloidalen Kieselsäure bzw. des kolloidalen Siliciumdioxids, der in den Zusammensetzungen nach der Erfindung verwendet werden soll, ist nicht kritisch, d.h. die kolloidale Kieselsäure kann ein trocknes, aber hydrophiles Pulver oder eine hydratisierte Kiesel-säure in Verbindung mit unterschiedlichen Mengen an Wasser oder ein Kieselsäure-Aquasol sein. Unter kolloidaler Kiesel-säure wird eine synthetische, amorphe Kieselsäure mit diskreten Teilchen, in der Regel Kugeln oder agglomerierte Kugeln, verstanden, bei der mindestens eine Dimension der Teilchen einen Wert im allgemeinen Bereich von 1 nanometer ( $n$ ) bis 1 mikrometer ( $\mu$ ), bevorzugt 1 bis 500  $n$ , hat.

Beispiele von geeigneten Kieselsäurepulvern sind solche mit einem hohen Oberflächenbereich, die man durch die bekannten Verfahren in der Gasphase oder durch Fällungsverfahren herstellen kann. Diese Kieselsäuren können wasserfrei oder in verschiedenem Umfang hydratisiert sein. Sie bestehen aus diskreten Teilchen, die bevorzugt eine mittlere

809837/0733

Teilchengröße im Bereich von 2 bis 50 n haben. Es gibt zahlreiche Handelsprodukte in dieser Art.

Beispiele für geeignete Kieselsäure-Aquasole sind kolloidale Lösungen oder Suspensionen von Kieselsäureteilchen, wie man sie beispielsweise aus löslichen Silikaten durch Entfernung der Anionen, wie Natriumionen, beispielsweise durch Neutralisation mit Säure, Ionenaustausch oder Elektrodialyse, erhält. Auch durch Hydrolyse von geeigneten Vorfällern, wie Silicatestern oder Siliciumtetrachlorid, kann man Kieselsäure-Aquasole herstellen. In diesem Zusammenhang wird auf folgende US-PSS verwiesen: 22 44 325, 25 74 902, 27 50 345, 30 92 173, 26 01 235 und 26 05 228. Diese Kieselsäuresole bestehen aus Kieselsäureteilchen mit Teilchengrößen in der Regel bis zu 200 n.

Die untere Grenze für die Menge der zu verwendenden kolloidalen Kieselsäure hängt von der Gesamtmenge an Wasser in der Zusammensetzung und der Menge des nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels, das zur Ausflockung der kolloidalen Kieselsäure verwendet wird, ab. Das Gewicht des Wassers, das wirksam gegen einen vorzeitigen Verlust durch Absorption oder Verdampfung geschützt werden kann, entspricht etwa dem Fünfzehnfachen des Gesamtgewichtes der kolloidalen Kieselsäure und des nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels. Es sollte deshalb z.B. eine Zusammensetzung aus 60 Gewichtsteilen Wasser, mindestens 4, z.B. 4, 5, 10, 15, 20 oder noch mehr, Teile der ausgeflockten Mischung der kolloidalen Kieselsäure und des nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels enthalten. Die hier zu berücksichtigende Menge an Wasser ist die Gesamtmenge an Wasser in der Zusammensetzung, die durch alle Komponenten zugeführt worden ist. Die Menge der nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel soll ausreichend sein, um die kolloidale Kieselsäure auszuflocken. Hierzu gibt es einen einfachen Test, der später erläutert wird.

2809371

Es können beliebige gut bekannte nicht-ionische oberflächenaktive Mittel in den Zusammensetzungen nach der Erfindung verwendet werden. Beispiele für geeignete nicht-ionische oberflächenaktive Mittel sind Polyoxyalkylenverbindungen der allgemeinen Formel  $R'(CH_2CHRO)_nR''$ , in der R Wasserstoff oder Methyl ist, R' Hydroxy, Alkoxy, Phenoxy, Alkylphenoxy, Alkylcarboxy, Benzoxy, Alkylbenzoxy, Alkylcarboxamido, Polyoxyäthyläthoxy und Polyoxypropylpropoxy ist, R'' Wasserstoff, Alkyl, Phenyl, Alkylphenyl, Alkoxy, Benzoyl, Alkylbenzoyl, Hydroxyäthylpolyoxyäthyl und Hydroxypropylpolyoxypropyl ist und  $n$  eine ganze Zahl ist. Eingeschlossen sind auch Alkylphenoxypropoxyäthylen-Glykole. Weitere Beispiele sind Polyoxyäthylen-substituierte Fettsäureamine und andere Polyoxyäthylenhaltige Produkte.

Die zur Ausflockung der kolloidalen Kieselsäure erforderliche Menge des nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels hängt von zahlreichen Faktoren ab, wie von der Natur und der Menge der auszuflockenden kolloidalen Kieselsäure, der Natur des nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels und dem pH des Systems. Es ist auch bekannt, daß die Ausflockung einer besonderen kolloidalen Kieselsäure mit einem besonderen nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel in einem unterschiedlichen Umfang über einen Bereich von Werten für das Verhältnis oberflächenaktives Mittel/Kieselsäure erfolgt, wobei die optimale Ausflockung innerhalb eines relativen engen Bereichs dieses Verhältnisses erfolgt.

Zur Bestimmung der ausreichenden Menge eines gegebenen nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels für die Ausflockung der kolloidalen Kieselsäure kann folgende Arbeitsweise verwendet werden:

Eine bestimmte Gewichtsmenge (G) des zu untersuchenden nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels wird in einen Becher gegeben, und seine Viskosität wird mit einem Brookfield Viskosimeter oder einer entsprechenden Einrichtung gemessen. Anteile dieses oberflächenaktiven Mittels, z.B. 1/10 G (oder weniger) werden dann mit der zu verwendenden kolloidalen Kieselsäure behandelt, und die Viskosität der erhaltenen

809837 / 0733

Mischung wird nach jeder anteiligen Zugabe gemessen. Es wird ausreichend Kieselsäure zugegeben, um eine Ausflockung und dann eine Entflockung der Kieselsäure zu beobachten, was an der beachtlichen Zunahme und späteren beachtlichen Abnahme der Viskosität der Mischung aus Kieselsäure und oberflächenaktivem Mittel zu erkennen ist. Das Gewichtsverhältnis des nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels zu der kolloidalen Kieselsäure, berechnet als trockne Kieselsäure, wird für jede Mischung, deren Viskosität gemessen wurde, ausgerechnet, und es wird eine graphische Darstellung aus der Auftragung der Viskosität gegen das Gewichtsverhältnis oberflächenaktives Mittel/Kieselsäure erstellt. Die Punkte dieser graphischen Darstellung werden dann durch eine Kurve verbunden, um die Bereiche und die optimalen Bereiche für das Verhältnis oberflächenaktives Mittel/Kieselsäure zu erkennen, das bei den Zusammensetzungen gemäß der Erfindung eine ausgeflockte Kieselsäure ergibt. So werden beispielsweise 100 Teile Alkylphenoxypropoxyäthylen-Äthanol durch 40 Teile einer gleichen Gewichtsmischung von kolloidaler Kieselsäure und Wasser (15 Gew.% SiO<sub>2</sub>) ausgeflockt, nicht jedoch durch 30 Teile dieser Mischung. Eine Entflockung tritt mit 70 Teilen auf, wogegen 60 Teile der Mischung aus Kieselsäure und Wasser keine Entflockung geben. Eine graphische Darstellung der Viskosität gegen das Gewichtsverhältnis oberflächenaktives Mittel/Kieselsäure zeigt, daß die Flockung der verdünnten kolloidalen Kieselsäure mit Alkylphenoxypropoxyäthylen-Äthanol über einen Gewichtsbereich oberflächenaktives Mittel/Kieselsäure von etwa 19:1 bis 9:1 eintritt, wobei eine maximale Ausflockung im Bereich von 16:1 bis 11:1 vorhanden ist.

Die Zusammensetzungen nach der Erfindung sind sauer und haben in der Regel ein pH von weniger als 4,0. Es wurde festgestellt, daß die beste Reinigungswirkung erteilt wird, wenn das pH der Zusammensetzung einen Wert von 1 bis 3 hat. Die saure Einstellung der Zusammensetzung wird er-

reicht, indem man eine geeignete Menge an Säure zu der Zusammensetzung gibt. Die Art der Säure ist nicht kritisch, und es kann eine nicht-oxidierende anorganische Säure, wie Phosphorsäure und Salzsäure, oder eine organische Säure, wie Essigsäure, Zitronensäure oder Oxalsäure verwendet werden. Eine optimale Reinigungswirkung wird mit Oxalsäure und Phosphorsäure bei einem pH von 1,0 bis 1,5, mit Essigsäure und Zitronensäure bei einem pH von etwa 2,5 und mit Salzsäure bei einem pH von etwa 3,5 erreicht. Der optimale pH-Wert für jede besondere Mischung und jede besondere Säure läßt sich durch Routineversuche in einfacher Weise ermitteln.

Es wurde festgestellt, daß eine bessere Reinigungswirkung bei verfleckten Glas-Keramik-Oberflächen erhalten wird, wenn die Säure in der Zusammensetzung eine chelatbildende Säure ist, wie Oxalsäure, Zitronensäure, Malonsäure, Äthylendiamintetraessigsäure oder Bernsteinsäure. Zitronensäure ist außerdem dann bevorzugt, wenn die Zusammensetzungen nach der Erfindung für die Behandlung von Oberflächen bestimmt sind, die mit Lebensmitteln für die menschliche Ernährung in Berührung kommen.

Als Verdickungsmittel können gut bekannte Verdickungsmittel benutzt werden. Beispiele von geeigneten Verdickungsmitteln sind Zellulosederivate, Bentonit-Tone, und natürliche Gummen. Die optimale Menge des Verdickungsmittels läßt sich durch einfache Versuche ermitteln, wobei es lediglich darauf ankommt, daß man die gewünschte Verdickung der Zusammensetzung und/oder die Dispergierung des flüssigen Polydimethylsiloxans erreicht.

Die Zusammensetzungen nach der Erfindung lassen sich durch beliebige bekannte Verfahren herstellen. Bevorzugt kann man die ausgeflockte Mischung der kolloidalen Kieselsäure und des nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels zu einer

Mischung von Wasser, Schleifmittel und der etwa vorhandenen weiteren nicht wesentlichen Komponenten, wie Verdickungsmittel, Farbstoffe und Geruchstoffe, geben und der erhaltenen Mischung das flüssige Polydimethylsiloxan, als solches, emulgiert oder suspendiert in Wasser zugeben. Schließlich wird die gesamte Mischung mit einer geeigneten Säure auf den gewünschten pH-Wert angesäuert.

Wie bereits ausgeführt wurde, besitzen die Zusammensetzungen nach der Erfindung eine bessere Brauchbarkeit bzw. Anwendbarkeit, da sie nicht vorzeitig trocknen und während ihrer Anwendung nicht zur Klumpenbildung führen. Es wurde festgestellt, daß es eine qualitative Beziehung zwischen der Bearbeitungszeit der Zusammensetzung und der Retentionszeit des Wassers in einer Probe der Zusammensetzung gibt, die in ein Papiertuch gegeben wird. Unter Bearbeitungszeit wird dabei die Zeit verstanden, während der eine aufgetragene Zusammensetzung für einen Reinigungsvorgang manipuliert werden kann, ohne daß sie klumpig oder pulverförmig wird. Gemäß der erwähnten Beziehung ist die Bearbeitungszeit desto höher, je höher die Retentionszeit ist.

Im Rahmen der Erfindung wird die Retentionszeit durch folgenden Test ermittelt. Es wird eine Probe von etwa 1 g in einem kreisförmigen Flecken auf ein einziges Zweifaltenhandtuch aus Zellulose gegeben und die Zeit, die erforderlich ist, damit die Flüssigkeit einen Bereich von 0,32 cm, ausgehend von der Peripherie des Fleckens, durchdringen kann, ist die Retentionszeit.

In den folgenden Beispielen sind alle Angaben über Teile, Gewichtsteile, falls nicht etwas anderes festgestellt wird.

Beispiel 1

Es wurde zunächst eine Vergleichszusammensetzung hergestellt, die im wesentlichen bestand aus 4,9 % eines in Emulsion polymerisierten flüssigen Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 5 Pa S bei 25°C, 0,3 % eines quaternären Ammoniumsalzes als Emulgator, 22 % einer Diatomeenerde als Schleifmittel, 0,9 % eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels, 4,9 % Magnesium-Montmorillonit als Verdickungsmittel, 3,7 % Zitronensäure, eine Spur eines Farbstoffs und 63,3 % Wasser.

Dann wurde eine Zusammensetzung nach der Erfindung hergestellt, indem 100 Teile der Vergleichszusammensetzung gemischt wurden mit 8,6 Teilen einer ausgeflockten Mischung von kolloidaler Kieselsäure und einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel, wobei die ausgeflockte Mischung aus 1 Teil kolloidaler SiO<sub>2</sub>, 2,4 Teilen Wasser und 5,2 Teilen Alkylphenoxypolyoxyäthylen-Äthanol bestand. Das Verhältnis von oberflächenaktivem Mittel zu Kieselsäure betrug in der fertigen Zusammensetzung gemäß der Erfindung 6,1:1,0, und das Verhältnis von Wasser zu oberflächenaktivem Mittel lag bei 65,7:7,1 = 9,25:1,0.

Die Vergleichsprobe und die Zusammensetzung nach der Erfindung wurden auf ihre Retentionszeit von Wasser nach dem bereits charakterisierten Test geprüft. Die Vergleichsprobe hatte eine Retentionszeit von 7 Sekunden, und die Zusammensetzung nach der Erfindung hatte eine Retentionszeit von 120 Sekunden.

Beispiel 2

100 Teile eines handelsüblichen Reinigungs- und Konditioniermittels für einen Keramikofen wurde mit 8,0 Teilen der ausgeflockten Kieselsäuremischung von Beispiel 1 gemischt. Dadurch wurde ihre Retentionszeit von 6 Sekunden auf 90 Sekunden erhöht. Es wird angenommen, daß der handelsübliche

Reiniger aus 7,4 % flüssigem Polydimethylsiloxan, 22,6 % eines Schleifmittels, 1,4 % Oxalsäure, 43,6 % Wasser und 25 % Terpentinersatz besteht. Die Mischung mit der ausgeflockten Kieselsäuremischung enthält infolgedessen 6,9 % Polydimethylsiloxan, 20,9 % Schleifmittel, 0,9 % kolloidale Kieselsäure, 4,4 % eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels, 1,3 % Oxalsäure, 42,4 % Wasser und 23,1 % Terpentinersatz. Dem entspricht ein Verhältnis oberflächenaktives Mittel/Kieselsäure von  $4,4:0,9 = 4,9:1,0$  und ein Verhältnis von Wasser/oberflächenaktives Mittel plus Kieselsäure von  $42,4:5,3 = 8:1$ .

Beispiel 3

Zu jeder von 4 Portionen von etwa 25 Teilen Wasser wurden folgende Komponenten zugemischt: 1,3 Teile Magnesiummontmorillonit, 4,83 Teile Alkylphenoxypropoxyäthylen-Äthanol, 1,12 Teile Wasser, 2,68 Teile kolloidale  $\text{SiO}_2$  und 20,8 Teile Diatomeenerde. Dem gut gemischten System wurden 12 Teile einer Emulsion zugegeben. Diese Emulsion enthielt 38 % eines flüssigen Polydimethylsiloxans, das in Emulsion polymerisiert worden war, 54,6 % Wasser und 7,4 % eines quaternären Ammoniumsalzes. Dann wurden für die vier Emulsionen unterschiedliche weitere Zusätze wie folgt vorgenommen: 4,77 Teile Chlorwasserstoffsäure und 27,50 Teile Wasser (Formulierung A); 0,80 Teile Phosphorsäure und 31,47 Teile Wasser (Formulierung B); 3,00 Teile Oxalsäure und 29,27 Teile Wasser (Formulierung C); oder 2,50 Teile Zitronensäure und 29,77 Teile Wasser (Formulierung D). Jede der erhaltenen Formulierungen gemäß der Erfindung (A, B, C und D) und eine bekannte Formulierung (E) wurde zur Reinigung einer Glas-Keramik-Oberfläche nach folgender Arbeitsweise verwendet:

Eine fleckenbildende Mischung aus Hackfleisch, Eiern, Tapioka-Pudding, Kirschen, Käse, Milch, Zucker, Salz, Tomatensauce, Pfeffer und Mehl wurde auf den Brennerteil

2809371

einer glatten Keramik-Kochoberfläche eines nicht benutzten 4-fach-Brennelementes aufgetragen. Eine Aluminiumpfanne mit Wasser wurde auf die fleckenbildende Mischung gesetzt, und der Brenner wurde für 15 Minuten auf hohe Leistung angestellt. Der Brenner wurde dann abgestellt, und die Kochoberfläche wurde 10 Minuten abkühlen lassen, wobei die Pfanne an der angegebenen Stelle blieb. Dann wurde die Pfanne mit dem Wasser entfernt, und die Kochoberfläche wurde auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Lose Krusten wurde abgerieben, und der Rest der Flecken wurde mit einer der vorhin charakterisierten Formulierungen behandelt. Diese Arbeitsweise wurde für jede Formulierung zehnmal wiederholt, und das Aussehen des nicht entfernbaren Fleckens wurde beurteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Die Vergleichsformulierung (E) bestand im wesentlichen aus 25 Teilen Diatomeenerde, 1 Teil eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels, 58,5 Teilen Wasser, 14 Teilen der vorhin charakterisierten in Emulsion polymerisierten Polydimethylsiloxan-Emulsion, 0,4 Teilen Verdickungsmittel und 1,05 Teilen Natriummetasilicat.

Dieses Beispiel zeigt die überlegenen Reinigungs- und Konditioniereigenschaften der Zusammensetzungen nach der Erfindung im Vergleich zu bekannten Zusammensetzungen, die ein lösliches Silicat enthalten. Darüber hinaus zeigt das Beispiel die Vorteile, die bei der Verwendung einer chelatbildenden Säure erhalten werden (Formulierungen C und D) im Vergleich zu der Verwendung von nicht-chelatbildenden Säuren (Formulierungen A und B).

#### Beispiel 4

Eine sehr stark verfleckte glatte Kochoberfläche aus Keramik wurde wiederholt mit der Formulierung D von Beispiel 3 in folgender Weise gereinigt:

Eine Aluminiumpfanne mit Wasser wurde 15 Minuten auf dem verfleckten Bereich erwärmt, 10 Minuten abkühlen lassen und dann entfernt. Nachdem die Kochoberfläche auf Raum-

809837/0733

temperatur abgekühlt war, wurde sie mit der Formulierung D gereinigt und der verbleibende Flecken untersucht. Der anfänglich sehr starke Flecken wurde zu einem starken Flecken durch eine zweite Reinigung, zu einem mäßigen Flecken durch eine fünfte Reinigung und zu einem leichten Flecken durch eine neunte Reinigung reduziert.

Dieses Beispiel demonstriert infolgedessen die Reinigungs-wirkung der Zusammensetzungen nach der Erfindung.

2809371

TABELLE I

Formulierung Nr. (verw. SHure/pH)	Fleck-Intensität* nach Reinigungszyklus Nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A. (HCl/2,0)	K	K	K	K	K	K	SG	SG	G	G
B. (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1,0)	K	K	K	K	K	K	SG	SG	SG	SG
C. (H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /1,0)	K	K	K	K	K	K	K	K	SG	SG
D. (H <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> /2,5)	K	K	K	K	K	K	K	K	SG	SG
E. (Vergleichsversuch)	M	M	S	S	S	S	SS	SS	SS	SS

\*K = kein, SG = sehr gering, G = gering, M = mäßig, S = stark, SS = sehr stark

809837/0733

ORIGINAL INSPECTED